WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Bitro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 95/11660 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A61K 7/00 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/03457

4. Mai 1995 (04.05.95)

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Oktober 1994 (20.10.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 37 041.1

29. Oktober 1993 (29.10.93)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,

CH. DE. DK. ES. FR. GB. GR. IE. IT. LU. MC. NL. PT.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FÖRSTER, Thomas [DE/DE]; Adalbert-Stifter-Strasse 15, D-40699 Erkrath (DE). CLAAS, Marcus [DE/DE]; Schützenstrasse 70 B, D-40723 Hilden (DE). KÜHN, Axel [DE/DE]; Rübezahlweg 9, D-40235 Düsseldorf (DE). WACHTER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 48, D-40595 Düsseldorf (DE). WADLE, Armin [DE/DE]; Am Jägersteig 8, D-40724 Hilden (DE).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING OIL-IN-WATER EMULSIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ÖL-IN-WASSER-EMULSIONEN

(57) Abstract

Finely dispersed oil-in-water emulsions with a long-term stability, based on oil mixtures containing an organic cosmetic active agent can be obtained if (A) an oil body with (B) 0.5 to 30 wt %. of a non-ionic emulsifier with a hydrophile-lipophile balance of 10 to 18 and (C) or 0.1 to 30 wt % of a co-emulsifier from the group of fatty alcohols with 12 to 22 atoms or the partial esters of polyoles with 3 to 6 C atoms with fatty acids with 12 to 22 atoms and (D) an organic cosmetic active agent selected from the group of deodorizing agents, perfume oils and light-protective factors, provided that i) the sum of components (A) and (D) amounts to 10 to 90 wt % and ii) the proportion of the component (D) amounts to 5 to 100 wt % in relation to the oil body (A), is emulsified in the presence of 8 to 85 wt % of water at a temperature above the melting point of the mixture of components (A) to (D) and the emulsion is heated to a temperature within or above the phase inversion temperature range, or the emulsion is produced at this temperature, after which it is cooled to a temperature below said phase inversion temperature range and possibly further diluted with water.

(57) Zusammenfassung

Feindisperse und langzeitstabile Öl-in-Wasser-Emulsionen auf Basis von Ölmischungen mit einem Gehalt an einem organischen kosmetischen Wirkstoff lassen sich erhalten, indem man (A) einen Ölkörper mit (B) 0,5 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators mit einem HLB-Wert von 10 bis 18 und (C) 0 oder 0,1 bis 30 Gew.-% eines Co-Emulgators aus der Gruppe der Fettalkohole mit 12 bis 22 C-Atomen oder der Partialester von Polyolen mit 3 bis 6 C-Atomen mit Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und (D) einen organischen kosmetischen Wirkstoff, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Deowirkstoffe, Parfümöle und Lichtschutzfaktoren, mit der Maßgabe, daß i) die Summe der Komponenten (A) und (D) 10 bis 90 Gew.-% beträgt und ii) der Anteil der Komponente (D) im Bereich von 5 bis 100 Gew.-% - bezogen auf den Ölkörper (A) - beträgt, in Gegenwart von 8 bis 85 Gew.-% Wasser bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches aus den Komponenten (A) bis (D) emulgiert und die Emulsion auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs erhitzt - oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt - und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereichs abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiter verdünnt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ΑT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumānien
CA	Kanada	KE	Kenya .	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen"

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit einem Gehalt an speziellen organischen kosmetischen Wirkstoffen unter Bedingungen, die zu feindispersen und langzeitstabilen Emulsionen führen.

Stand der Technik

Es ist bekannt, daß Öl-in-Wasser-Emulsionen, fortan O/W-Emulsionen genannt, die mit nichtionischen Emulgatoren hergestellt und stabilisiert sind, beim Erwärmen eine Phaseninversion erleiden. Unter diesem Vorgang der Phaseninversion ist zu verstehen, daß bei höheren Temperaturen die äußere, wäßrige Phase zur inneren Phase wird. Dieser Vorgang ist in der Regel reversibel, das heißt, daß sich beim Abkühlen wieder der ursprüngliche Emulsionstyp zurückbildet. Es ist auch bekannt, daß die Lage der Phaseninversionstemperatur von vielen Faktoren abhängt, zum Beispiel von der Art und dem Phasenvolumen der Ölkomponente, von der Hydrophilie und der Struktur des Emulgators oder der Zusammensetzung des Emulgatorsystems, vergleiche zum Beispiel K. Shinoda und H. Kunieda in Encyclopedia of Emulsion Technology, Volume I, P. Becher (Hrsg.), Verlag Marcel Decker, New York 1983, S. 337 ff. Es ist ferner bekannt, daß O/W-Emulsionen, die bei oder wenig oberhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt werden, besonders feindispers sind und sich durch Langzeit-Stabilität auszeichnen. Demgegenüber sind solche Emulsionen, die unterhalb der Phaseninversions-

• • •

temperatur hergestellt werden, weniger feinteilig (vergl. S. Friberg, C. Solans, J. Colloid Interface Science 1978 [66] 367 f).

F. Schambil, F. Jost und M. J. Schwuger berichten in "Progress and Colloid and Polymer Science" 1987 [73] 37 über die Eigenschaften kosmetischer Emulsionen, die Fettalkohole und Fettalkoholpolyglykolether enthalten. Dabei beschreiben sie, daß Emulsionen, die oberhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt wurden, eine niedrige Viskosität und eine hohe Lagerstabilität aufweisen.

In den genannten Druckschriften wurden jedoch nur Emulsionen untersucht, deren Ölphase ganz oder überwiegend aus unpolaren Kohlenwasserstoffen besteht. Demgegenüber verhalten sich entsprechende Emulsionen, deren Ölkomponente ganz oder überwiegend aus polaren Estern oder Triglyceridölen besteht, anders: entweder werden (a) trotz einer Phaseninversion keine feinteiligen, blauen Emulsionen gebildet, sondern grobdisperse weiße Emulsionen oder aber es findet (b) im Temperaturbereich bis 100 °C überhaupt keine Phaseninversion statt.

Aus der DE-A-38 19 193 ist ein Verfahren zur Herstellung niedrigviskoser O/W-Emulsionen mittels der Phaseninversionstechnik bekannt. Dabei wird diese Technik auf Mischungen angewandt, die Ölkörper, einen nichtionischen Emulgator und einen Coemulgator in wäßrigem Milieu enthalten.

Aus der DE-A-41 40 562 ist ein Verfahren zur Herstellung von O/W-Emulsionen mit besonders polaren Ölkörpern mittels der Phaseninversionstechnik bekannt. Unter besonders polaren Ölkörpern sind dabei Öle mit einem Dipolmoment oberhalb 1,96 D zu verstehen. Dabei wird die Technik der Phaseninversion auf Mischungen angewandt, die die genannten besonders polaren Öle, einen nichtionischen Emulgator, ggf. einen Coemulgator, sowie einen Grenzflächenmoderator, der aus der Gruppe der Tocopherole, der Guerbetalkohole mit 16 bis 20 C-Atomen bzw. eines Steroids mit 1 bis 3 OH-Gruppen ausgewählt ist, enthalten.

Die DE-A-38 19 193 sowie die DE-A-41 40 562 offenbaren über die genannten Bestandteile hinaus keine weiteren Komponenten. Insbesondere enthalten

diese Druckschriften keinen Hinweis auf spezifische Probleme, die mit der Anwesenheit weiterer Bestandteile verbunden sein könnten.

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung feindisperser und langzeitstabiler O/W-Emulsionen mit einem Gehalt an einem organischen kosmetischen Wirkstoff zu entwickeln. Insbesondere sollte ein Verfahren bereitgestellt werden, bei denen es sich einen Wirkstoff aus der Gruppe der Deowirkstoffe, Parfümöle und Lichtschutzfaktoren handelt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß O/W-Emulsionen mit einem Gehalt an einem organischen kosmetischen Wirkstoff dann besonders feinteilig und langzeitstabil sind, wenn man eine Mischung aus Öl, nichtionischem Emulgator und einem organischen kosmetischen Wirkstoff, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Deowirkstoffe, Parfümöle und Lichtschutzfaktoren, innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches erhitzt – oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt – und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversion-Temperaturbereiches abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiterverdünnt. Dabei gilt die zusätzliche Bedingung, daß die Menge des organischen kosmetischen Wirkstoffs 5 bis 100 Gew.-% der Menge des Öls beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Ölin-Wasser-Emulsionen mit einem Gehalt an einem organischen kosmetischen Wirkstoff, wobei man

- (A) einen Ölkörper mit
- (B) 0,5 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators mit einem HLB-Wert von 10 bis 18 und
- (C) 0 oder 0.1 bis 30 Gew.-% eines Co-Emulgators aus der Gruppe der Fettalkohole mit 12 bis 22 C-Atomen oder der Partialester von Polyolen mit 3 bis 6 C-Atomen mit Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und
- (D) einen organischen kosmetischen Wirkstoff, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Deowirkstoffe, Parfümöle und Lichtschutzfaktoren, mit der Maßgabe. daß
- i) die Summe der Komponenten (A) und (D) 10 bis 90 Gew.-% beträgt und

ii) der Anteil der Komponente (D) im Bereich von 5 bis 100 Gew.-% - bezogen auf den Ölkörper (A) - beträgt,

in Gegenwart von 8 bis 85 Gew.-% Wasser bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches aus den Komponenten (A) bis (D) emulgiert und die Emulsion auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs erhitzt – oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt – und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereichs abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiter verdünnt. Sofern nicht anders angegeben beziehen sich die Gew.-%-Angaben dabei jeweils auf die gesamte Mischung.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß besonders feinteilige, Emulsionen erhalten werden, die eine ausgezeichnete Lagerstabilität aufweisen. Im Vergleich zum bekannten Stand der Technik, z. B. der DE-OS-38 19 193, wird darüber hinaus die Phaseninversionstemperatur gesenkt, was in der Praxis wegen der damit verbundenen Energie-Einsparung besonders günstig ist. Darüber hinaus ist von Vorteil, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Emulsionen niedrigviskos sind.

Als Ölkörper (A) eignen sich sowohl polare Ölkomponenten mit ein oder mehreren Estergruppen im Molekül, aber auch Mischungen solcher polarer Ölkomponenten mit kleineren Mengen unpolarer Kohlenwasserstoffe.

Als polare Ölkomponenten eignen sich insbesondere Mono- und Diester der allgemeinen Formel (I), (II) und (III)

- (I) R^1 -COOR²
- (II) $R^2-00C-R^3-C00R^2$
- (III) $R^{1}-C00-R^{3}-00C-R^{1}$

worin R^1 eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und R^2 eine Alkylgruppe mit 3 bis 22 C-Atomen und R^3 Alkylengruppen mit 2 bis 16 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome in den Verbindungen (I) bis (III) mindestens 11 beträgt.

Ölkörper vom Typ der Mono- und Diester der Formeln (I), (II) und (III) sind als kosmetische und pharmazeutische Ölkomponenten sowie als Gleitund Schmiermittelkomponenten bekannt. Unter den Mono- und Diestern dieser Art kommt den bei Raumtemperatur (20°C) flüssigen Produkten die größte Bedeutung zu. Als Ölkörper geeignete Monoester (I) sind z.B. die Isopropylester von Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, wie z.B. Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat. Andere geeignete Monoester sind z.B. n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylpalmitat, Isononyl-isononanoat, 2-Ethylhexyl-palmitat, 2-Ethylhexyl-laurat, 2-Hexyldecyl-stearat, 2-Octyldodecyl-palmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat sowie Ester, die aus technischen aliphatischen Alkoholgemischen und technischen aliphatischen Carbonsäuren erhältlich sind, z.B. Ester aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen mit 12 bis 22 C-Atomen und gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, wie sie aus tierischen und pflanzlichen Fetten zugänglich sind. Geeignet sind auch natürlich vorkommende Monoester- bzw. Wachsester-Gemische, wie sie z.B. im Jojobaöl oder im Spermöl vorliegen.

Geeignete Dicarbonsäureester (II) sind z.B. Di-n-butyl-adipat, Di-n-butyl-sebacat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-hexyldecyl)-succinat und Di-isotridecyl-acelaat. Geeignete Diolester (III) sind z.B. Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butan-diol-di-isostearat und Neopentylglykol-di-caprylat.

Als Ölkörper gut geeignet sind ferner Ester von drei- und mehrwertigen Alkoholen, insbesondere pflanzliche Triglyceride, z.B. Olivenöl, Mandelöl, Erdnußöl, Sonnenblumenöl oder auch die Ester des Pentaerythrits mit z.B. Pelargonsäure oder Ölsäure.

Als Fettsäuretriglyceride können natürliche, pflanzliche Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, aber auch die flüssigen Anteile des Kokosöls oder des Palmkernöls sowie tierische Öle, wie z. B. Klauenöl, die flüssigen Anteile des Rindertalges oder auch synthetische Triglyceride, wie sie durch Veresterung von Glycerin mit Fettsäuren mit 8 – 22 C-Atomen erhalten werden, z. B. Trigly-

ceride von Caprylsäure-Caprinsäure-Gemischen, Triglyceride aus technischer Ölsäure oder aus Palmitinsäure-Ölsäure-Gemischen, zur Anwendung kommen.

Bevorzugt eignen sich solche Mono- und Diester und Triglyceride als Ölkomponenten für das erfindungsgemäße Verfahren, die bei Normaltemperatur von 20 °C flüssig sind, es können aber auch höherschmelzende Fette und Ester, die den angegebenen Formeln entsprechen, in solchen Mengen mitverwendet werden, daß die Mischung der Ölkomponenten bei Normaltemperatur flüssig bleibt.

Die Ölkomponente kann auch Kohlenwasserstofföle in untergeordneten Mengen bis zu maximal 25 Gew.-% – bezogen auf die Ölkomponente – enthalten. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind vor allem Paraffinöle und synthetisch hergestellte Kohlenwasserstoffe, z. B. flüssige Polyolefine oder definierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkylcyclohexane, wie z. B. das 1.3-Di-isooctylcyclohexan.

Als nichtionische Emulgatoren (B) geeignete Substanzen sind gekennzeichnet durch eine lipophile, bevorzugt lineare Alkyl- oder Acylgruppe und eine hydrophile, aus niedermolekularen Glycol-, Glucose- und Polyolethern gebildete Gruppe.

Die nichtionischen Emulgatoren (B) werden in den erfindungsgemäßen O/W-Emulsionen in einer Menge von 0,5 bis 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 3 bis 20 Gewichtsteilen eingesetzt.

Als nichtionische Emulgatoren (B) eignen sich insbesondere Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole mit 16 bis 22 C-Atomen. Derartige Produkte sind handelsüblich. Die technischen Produkte stellen Gemische homologer Polyglycolether der Ausgangsfettalkohole dar, deren mittlerer Oxethylierungsgrad der angelagerten Molmenge an Ethylenoxid entspricht. Als
Emulgatoren können auch Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Partialester aus
einem Polyol mit 3 bis 6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen
verwendet werden. Solche Produkte werden z.B. durch Ethoxylierung von Fettsäurepartialglyceriden oder von Mono- und Di-Fettsäureestern des Sorbitans, z.B. von Sorbitanmonostearat oder Sorbitansesquioleat hergestellt.

Die für das erfindungsgemäß Verfahren geeigneten Emulgatoren sollen einen HLB-Wert von 10 bis 18 aufweisen. Unter dem HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance) soll ein Wert verstanden werden, der errechnet werden kann gemäß

$$HLB = \frac{100 - L}{5}$$

worin L der Gewichtsanteil der lipophilen Gruppen, d. h. der Fettalkyloder Fettacylgruppen in Prozent in den Ethylenoxidanlagerungsprodukten ist.

Bevorzugt eignen sich als Emulgatoren (B) Fettalkoholpolyglykolether (B1) der allgemeinen Formel (IV)

$$R^{4}-(0-CH_{2}-CH_{2})_{n}-OH$$
 (IV)

in der R⁴ einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 22 C-Atomen und n eine ganze Zahl von 10 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30, bedeutet, sowie Anlagerungsprodukte von 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein oder mehrere Fettsäurepartialglyceride (B2).

Unter Fettsäurepartialglyceriden (B2) von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen sind dabei technische Gemische von Fettsäuremono-, di- und triglyceriden zu verstehen, die durch Veresterung von 1 Mol Glycerin mit 1 bis 2 Mol einer (C_{10-20})-Fettsäure oder durch Umesterung von 1 Mol eines (C_{10-20})-Fettsäuretriglycerids, z.B. von Rindertalg, Schweineschmalz, Palmöl, Sonnenblumenöl oder Sojaöl mit 0,5 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Handelsüblich sind zwei Typen von Partialglyceriden. Partialglyceride des Typs I enthalten 35 bis 60 % Monoglyceride, 35 bis 50 % Diglyceride und 1 bis 20 % Triglyceride. Partialglyceride des Typs II werden durch Molekulardestillation aus solchen des Typs I hergestellt und enthalten 90 bis 96 % Monoglyceride, 1 bis 5 % Diglyceride und weniger als 1 % Triglyceride (vergl. dazu: a) G.Schuster und W. Adams: Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie, 1979, Band 30(6), S. 256-264; b) G.Schuster (Hrsg.) "Emulgatoren für Lebensmittel", Springer-Verlag, 1985).

Die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäurepartialglyceride sollen 35 bis 96 % Monoglyceride, 1 bis 50 % Diglyceride und 0,1 bis 20 % Triglyceride enthalten.

Bevorzugt geeignet als Emulgatoren sind Anlagerungsprodukte von 8 bis 12 Mol Ethylenoxid an gesättigte Fettalkohole mit 16 bis 22 C-Atomen. Zur erfindungsgemäßen Emulgierung von Ölkomponenten, die keine unpolaren Kohlenwasserstofföle enthalten, die also aus 50 bis 100 Gew.-% Mono- und Diestern der Formeln I, II und III und 0 bis 50 Gew.-% Fettsäuretriglyceriden bestehen, eignen sich als Emulgatoren insbesondere Anlagerungsprodukte von 8 bis 12 Mol Ethylenoxid an einen gesättigten Fettalkohol mit 18 bis 22 C-Atomen.

Zusätzlich zum Emulgator kann in vielen Fällen ein Co-Emulgator (C) zur Herstellung der Öl-in-Wasser-Emulsionen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nützlich sein. Als Coemulgatoren sind erfindungsgemäß solche vom Typ der Fettalkohole mit 16 bis 22 C-Atomen, z. B. Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol oder Gemische dieser Alkohole geeignet, wie sie bei der technischen Hydrierung von pflanzlichen und tierischen Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen oder der entsprechenden Fettsäuremethylester erhalten werden. Weiterhin eignen sich als Coemulgatoren Partialester aus einem Polyol mit 3 bis 6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen. Solche Partialester sind z. B. die Monoglyceride von Palmitin- und/oder Stearinsäure, die Sorbitanmono-und/oder -diester von Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder von Mischungen dieser Fettsäuren, die Monoester aus Trimethylolpropan, Erythrit oder Pentaerythrit und gesättigten Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen. Als Monoester werden auch die technischen Monoester verstanden, die durch Veresterung von 1 Mol Polyol mit 1 Mol Fettsäure erhalten werden und die ein Gemisch aus Monoester, Diester und unverestertem Polyol darstellen.

Besonders gut eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren als Co-Emulgatoren Cetylalkohol, Stearylalkohol oder ein Glycerin-, Sorbitan- oder Trimethylolpropan-Monoester einer Fettsäure mit 14 bis 22 C-Atomen oder Gemische dieser Stoffe.

Die Co-Emulgatoren (C) werden in den erfindungsgemäßen O/W-Emulsionen in einer Menge von O oder O,1 bis 30 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Bereich von 2 bis 20 Gew.-%

Der organische kosmetische Wirkstoff (D) wird ausgewählt aus der Gruppe der Deowirkstoffe, Parfümöle und Lichtschutzfaktoren. Unter Parfümölen sind dabei wie in der Fachwelt üblich Substanzen mit geruchsaktiven Eigenschaften zu verstehen. Dies können z.B. natürliche Riechstoffe sein, wie sie etwa durch Destillation, Extraktion oder Pressung aus Pflanzen gewonnen werden oder synthetisch hergestellte Riechstoffe. Unter Deowirkstoffen sind Substanzen zu verstehen, die das Bakterienwachstum und/oder die Geruchsbildung verhindern bzw. weitgehend unterdrücken. Unter Lichtschutzfaktoren sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme, wieder abzugeben (vergl. z. B. Parfümerie und Kosmetik, 1993 (74), S. 485-490).

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Wirkstoffe (D) unabhängig davon, ob sie wasser- oder öllöslich sind, gleichermaßen gut emulgierbar und die so erhaltenen Dispersionen feinteilig und lagerstabil sind.

Wie bereits erwähnt gilt für die Komponenten (A) und (D) die Bedingung, daß

- i) die Summe der Komponenten (A) und (D) 10 bis 90 Gew.-% bezogen auf die gesamte Mischung beträgt und
- ii) der Anteil der Komponente (D) im Bereich von 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf den Ölkörper (A) beträgt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt die Summe der Komponenten (A) und (D) 20 bis 60 Gew.-%.

Neben den Komponenten (A) bis (D) können noch weitere Komponenten in der Emulsion enthalten sein. Insbesondere seien in diesem Zusammenhang Grenzflächenmoderatoren aus der Gruppe der Tocopherole, Guerbetalkohole mit 16 bis 20 C-Atomen und der Steroide mit 1 bis 3 OH-Gruppen genant, die – im

Sinne der Lehre der DE-A-41 40 562 - dann vorteilhaft als weitere Komponenten gewählt werden, wenn es sich bei dem Ölkörper (A) um ein Öl mit besonders hohem Dipolmoment handelt.

Unter Tocopherolen sind Naturstoffe mit Vitamin E-Charakter zu verstehen, die sich vom 2-Methyl-2-(4'.8'.12'-trimethyltridecyl)-chroman-6-ol, dem sogenannten Tocol, ableiten. Die Kennzeichnung erfolgt mit griechischen Buchstaben (vergl. "Römpps Chemie-Lexikon", O.-A.Neumüller (Hrsg.), 7. Aufl., Stuttgart 1977, S. 3615f). Besonders bevorzugt ist α -Tocopherol, das am häufigsten vorkommende und technisch bedeutendste Tocopherol, das vielfach auch als das eigentliche Vitamin E bezeichnet wird. Unter Guerbetalkoholen sind spezielle verzweigte Alkohole zu verstehen (vergl. z.B. A.J. O'Lenick Jr., R.E. Bilbo, Soap Cosm. Chem. Spec. 1987 (4) 52). Die erfindungsgemäß einzusetzenden Guerbetalkohole sollen 16 bis 20 C-Atome aufweisen, wie z.B. 2-Hexyldecanol oder 2-Octyldodecanol. Besonders geeignet ist dabei 2-Octyldodecanol. Unter Steroiden ist eine Gruppe von natürlich auftretenden oder synthetisch gewonnenen Verbindungen zu verstehen, denen das Gerüst des (partiell) hydrierten Cyclopenta[a]phenanthrens zugrunde liegt, vergl. z.B. O.A. Neumüller, Römpps Chemie-Lexikon, 7. Aufl., Stuttgart 1975, S. 3336 ff. Die Steroide sollen 1 bis 3 OH-Gruppen aufweisen. Besonders geeignet sind die Sterine, bei denen sich am dritten C-Atom des Steroidgerüstes eine OH-Gruppe befindet. Die Sterine treten in allen tierischen und pflanzlichen Zellen auf. Nach ihrem Vorkommen teilt man sie in Zoosterine, z.B. Cholesterin, und Phytosterine, die vorwiegend in höheren Pflanzen vorkommen, auf. Ein besonders geeignetes Steroid ist Cholesterin.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Weise durchgeführt werden, daß zunächst die Phaseninversionstemperatur bestimmt wird, indem man eine Probe der auf übliche Weise hergestellten Emulsion unter Verwendung eines Leitfähigkeitsmeßgerätes erhitzt und die Temperatur bestimmt, bei der die Leitfähigkeit stark abnimmt. Die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit der zunächst vorhandenen Öl-in-Wasser-Emulsion nimmt dabei üblicherweise über ein Temperaturintervall von 5 bis 15 °C von anfänglich ca. 50 Mikrosiemens pro cm auf Werte unter ca. 5 Mikrosiemens pro cm ab. Der entspre-

chende Temperaturbereich wird als Phaseninversions-Temperaturbereich (PIT-Bereich) bezeichnet.

Nachdem der PIT-Bereich bekannt ist, kann man das erfindungsgemäße Verfahren entweder in der Weise durchführen, daß man die zunächst wie üblich hergestellte Emulsion nachträglich auf eine Temperatur erhitzt, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs liegt, oder in der Weise, daß man bereits bei der Herstellung der Emulsion eine Temperatur wählt, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs liegt. Es ist auch möglich, ein wasserfreies oder wasserarmes Konzentrat bei der Phaseninversions-Temperatur mit heißem oder kaltem Wasser zu verdünnen (Heiß-Heiß- oder Heiß-Kalt-Verfahren).

Sofern Mischungen von öllöslichen und wasserlöslichen Wirkstoffen (D) eingesetzt werden sollen, kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die gerade geschilderte Weise durchgeführt werden, wobei die Gesamtmenge der Wirkstoffe (D) eingesetzt wird. Es ist jedoch auch möglich, auf die geschilderte Weise zu verfahren, und dabei zunächst ausschließlich die öllöslichen Wirkstoffe (D) einzusetzen, während die wasserlöslichen Wirkstoffe (D) dem so erhaltenen Öl-in-Wasser-Emulsionen erst nachträglich zudosiert werden. Daraus ergibt, daß die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere bei der Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit einem Gehalt an öllöslichen Wirkstoffen (D) zum Tragen kommen.

Öl-in-Wasser-Emulsionen, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, finden Anwendung in der Kosmetik z.B. als Haut- und Körperpflegemittel. Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung emulsionsförmiger Zubereitungen für die Haut- und Haarbehandlung geeignet.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

Beispiele

1. Verwendete Substanzen

a) Ölkörper (A)

IPM: Isopropylmyristat ("Rilanit IPM"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

Ocylether: Di-n-Octylether ("Cetiol OE"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

Paraffin: Paraffin, dickflüssig (Type DAB 9, Fa. Wasserfuhr/Bonn)

b) nichtionische Emulgatoren (B)

<u>Eumulgin:</u> Anlagerungsprodukt von 12 mol Ethylenoxid an 1 mol Cetostearylalkohol; CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-12 ("Eumulgin B1"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

c) Co-Emulgatoren (C)

GMS: Glycerinmonostearat ("Cutina GMS"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

d) organische kosmetische Wirkstoffe (D)

W-1: Triethylcitrat ("Hydagen CAT", Fa. Henkel/Düsseldorf)

W-2: Parfümöl (Type "HC-50-2457": Fa. Henkel/Düsseldorf)

<u>W-3:</u> Octyl-Methoxycinnamat ("Parsol MCX", Fa. Givaudan-Roure GmbH/Norder-stedt)

2. Herstellung und Charakterisierung der Emulsionen

2.1. Herstellung der Emulsionen (übliche Arbeitsweise)

Die Komponenten (A) bis (D) wurden gemischt und auf eine Temperatur leicht oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung erwärmt und homogenisiert. Dann wurde in die Schmelze unter Rühren das Wasser, welches auf etwa die gleiche Temperatur erhitzt war, einemulgiert. Die Zusammensetzung der Emulsionen ist der Tabelle 1 zu entnehmen. Die Angaben sind in Gew.-% – bezogen auf die gesamte Mischung – zu verstehen.

2.2. Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen (B1 bis B5)

Die Emulsionen wurden, wie unter 2.1. beschrieben hergestellt und dann kurzzeitig (ca. 1 Minute) auf 95 °C erhitzt. Dann wurden die Emulsionen rasch, d. h. mit einer Abkühlrate von ca. 2 °C pro Minute, unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

2.3. Ermittlung der Phaseninversionstemperatur

Unter Verwendung einer Leitfähigkeitsmeßbrücke (Fa. Radiometer, Kopenhagen) wurde die elektrische Leitfähigkeit der Emulsionen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die Emulsion zunächst auf + 20 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur zeigten die Emulsionen eine Leitfähigkeit von über 50 Mikrosiemens pro cm, d. h. sie lagen als Öl-in-Wasser-Emulsionen vor. Durch langsames Erwärmen mit einer Heizrate von ca. 0,5 °C/min, die mit Hilfe eines Temperatur-Programmgebers in Verbindung mit einem Kryostaten gesteuert wurde, wurde ein Leitfähigkeitsdiagramm erstellt. Der Temperaturbereich, innerhalb welchem die Leitfähigkeit auf Werte unterhalb 5 Mikrosiemens pro cm abfiel, wurde als Phaseninversions-Temperaturbereich notiert.

2.4. Vergleichsbeispiel V1

Die Zusammensetzung gemäß Tabelle 1, Spalte B2, wurde auf 65 °C, d.h. eine Temperatur unterhalb der PIT, erhitzt. Die resultierende Emulsion war grobteilig.

2.5. Beurteilung der Emulsionen

In Tabelle 2 wurde die Phaseninversionstemperatur (PIT) der Zusammensetzungen der Beispiele B1 bis B5 angegeben. Der Wert der PIT ergab sich dabei aus dem unter 2.3 genannten experimentell bestimmten Phaseninversions-Temperaturbereich durch Mittelwertbildung.

Die erhaltenen O/W-Emulsionen der Beispiele B1 bis B5 sowie des Vergleichsbeispiels V1 wurden ferner bei 400-facher Vergrößerung im Mikroskop untersucht. Sofern Öltröpfchen erkennbar waren, wurde die Emulsion als "grob" eingestuft; waren dagegen keine Öltröpfchen zu erkennen, so wurde die Emulsion als "fein" bezeichnet. Bei feinteiligen Emulsionen kann dementsprechend von einer Tröpfchengröße unterhalb von 1 µm ausgegangen werden. Es zeigte sich, daß bei allen Beispielen B1 bis B5, die wie oben unter 2.2. beschrieben hergestellt worden waren, feine Emulsionen resultierten. Im Gegensatz dazu waren die Emulsion, die lediglich in konventioneller Weise (d. h. nach der unter 2.1. beschriebenen Methode, vergl. Versuch V1) und nicht nach dem Phaseninversionsverfahren hergestellt war, grobteilig.

2.6. Verdünnung der Emulsionen

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Emulsionen B1 bis B5 wurden mit Wasser weiter verdünnt (Verdünnungsfaktor: 2,26). Die Zusammensetzung der dabei erhaltenen Emulsionen ist den Spalten B1* bis B5* der Tabelle 3 zu entnehmen. Es wurde festgestellt, daß die Emulsionen B1* bis B5* in Bezug auf Feinteiligkeit (gemessen durch quasielastische Lichtstreuung) und Lagerstabilität (keine Entmischungserscheinungen bei mehrmonatiger Lagerung) der Zusammensetzung V1*, die durch Verdünnung der gemäß 2.4. erhaltenen Zusammensetzung V1 erhalten wurde, überlegen war (vergl. Tabelle 4).

<u>Tabelle 1:</u> Zusammensetzung der O/W-Emulsionen

	B1	B2	В3	B4	В5	V1
IPM Octylether Paraffin	19,0 - 19,0	19,0 19,0	12,5 - 12,5	- 12,5 12,5	- 22,5 -	- 19,0 19,0
Eumulgin	7,0	7,0	7,0	7,0	10,0	7,0
GMS	3,0	3,0	3,0	3,0	-	3,0
W-1 W-2 W-3 Wasser	7,0 - - 45,0	7,0 - - 45,0	- 20,0 - 45,0	- 20,0 - 45,0	- - 22,5 45,0	7,0 - - 45,0

Tabelle 2: Charakterisierung der O/W-Emulsion

	B1	B2	В3	В4	B5	V1
PIT (°C)	71	73	71	70	85	-
Konsistenz	dünn	dünn	dünn	dünn	dünn	dünn
Emulsionstype)	fein	fein	fein	fein	fein	grob

e) fein- oder grobteilige Emulsion

<u>Tabelle 3:</u> Zusammensetzung verdünnter O/W-Emulsionena)

	B1*	B2*	B3*	B4*	B5*	V1*
IPM Octylether Paraffin	8,4 - 8,4	- 8,4 8,4	5,6 - 5,6	- 5,6 5,6	10,0	8,4 - 8,4
Eumulgin	3,1	3,1	3,1	3,1	4,4	3,1
GMS	1,3	1,3	1,3	1,3	_	1,3
W-1 W-2 W-3 Wasser	3,1 - - 75,7	3,1 - - 75,7	8,9 - 75,5	8,9 - 75,5	- 10,0 75,6	3,1 - - 75,7

a) erhalten gemäß 2.6

Tabelle 4: Charakterisierung der Verdünnungen gemäß 2.6

	B1*	B2*	B3*	B4*	B5*	V1*
Tröpfchengrößeb)	554	660	227	382	412	920
Stabilität ^c)	stabil	stabil	stabil	stabil	stabil	d)

- b) in Nanometer (Maximum der Gaußverteilung)
- c) Lagerstabilität nach 3-monatiger Lagerung bis 20 °C
- d) Entmischungserscheinungen bereits nach wenigen Tagen

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit einem Gehalt an einem organischen kosmetischen Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (A) einen Ölkörper mit
 - (B) 0,5 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators mit einem HLB-Wert von 10 bis 18 und
 - (C) 0 oder 0,1 bis 30 Gew.-% eines Co-Emulgators aus der Gruppe der Fettalkohole mit 12 bis 22 C-Atomen oder der Partialester von Polyolen mit 3 bis 6 C-Atomen mit Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und
 - (D) einen organischen kosmetischen Wirkstoff, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Deowirkstoffe, Parfümöle und Lichtschutzfaktoren, mit der Maßgabe, daß
 - i) die Summe der Komponenten (A) und (D) 10 bis 90 Gew.-% beträgt und
 - ii) der Anteil der Komponente (D) im Bereich von 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf den Ölkörper (A) beträgt,

in Gegenwart von 8 bis 85 Gew.-% Wasser bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches aus den Komponenten (A) bis (D) emulgiert und die Emulsion auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs erhitzt – oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt – und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereichs abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiter verdünnt.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Komponente (B) in einer Menge einsetzt, die 3 bis 20 Gew.-% entspricht.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man die Komponente (C) in einer Menge einsetzt, die 2 bis 20 Gew.-% entspricht.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Summe der Komponenten (A) und (D) 20 bis 60 Gew.-% beträgt.

 Verwendung der Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in der Kosmetik, z. B. als Haut- und Körperpflegemittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inv._ational Application No
PCT/EP 94/03457

A. CLASS IPC 6	IFICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/00		
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both national classi	fication and IPC	
	SEARCHED		
		ion symbols)	
IPC 6	A61K	other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched suited during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) SIDERED TO BE RELEVANT document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. 1–5 d in the application the whole document 1, A, 41 40 562 1, 0 345 586 (HENKEL) 13 December 1989 d in the application the whole document the whole document	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that a	such documents are included in the fields s	earched
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	levant passages	Referant to claim 1701
A	WO,A,93 11865 (HENKEL) 24 June 19 cited in the application see the whole document & DE,A,41 40 562	993	1-5
A	EP,A,O 345 586 (HENKEL) 13 December cited in the application see the whole document & DE,A,38 19 193	per 1989	1-5
ý.			
	*		
	*		
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
'A' docum consid 'E' earlier filing 'L' docum which citatio 'O' docum other	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"T' later document published after the int or priority date and not in conflict we cited to understand the principle or to invention." "X' document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the drawnot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious the ast. "&" document member of the same paten.	th the application out becory underlying the claimed invention t be considered to becoment it taken alone claimed invention aventive step when the sore other such docu- pus to a person skilled
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report
	January 1995	27.0	
	mailing address of the ISA	Authorized officer	
(Value and)	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fischer, J.P.	+

1 .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. .onal Application No PCT/EP 94/03457

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9311865	24-06-93	DE-A- EP-A-	4140562 0618840	17-06-93 12-10-94
DE-A-4140562	17-06-93	WO-A- EP-A	9311865 0618840	24-06-93 12-10-94
EP-A-0345586	13-12-89	DE-A- WO-A- EP-A- JP-T-	3819193 8911907 0419505 3504685	07-12-89 14-12-89 03-04-91 17-10-91
DE-A-3819193	07-12-89	WO-A- EP-A,B EP-A- JP-T-	8911907 0345586 0419505 3504685	14-12-89 13-12-89 03-04-91 17-10-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inters des Aktenzeichen
PCT/EP 94/03457

A. KLAS IPK 6	sifizierung des anmeldungsgegenstandes A61K7/00		
1111	7,02,07,00		
l		VI	
	internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen b ERCHIERTE GEBIETE	Klassinkauon und der IPK	
	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym	bole)	-
IPK 6	A61K		
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierten Gebiet	e fallen
Withmand	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenhank und cvil. verwendete	Suchhegriffe)
Wallend	er microstionaten recircitie konstituerte elektronische Damionale (,
	•		
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 11865 (HENKEL) 24. Juni	1993	1-5
^	in der Anmeldung erwähnt		
	siehe das ganze Dokument		
	& DE,A,41 40 562		
A	EP,A,O 345 586 (HENKEL) 13. Dezer	mber 1989	1-5
	in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	*	
	& DE,A,38 19 193		
		(•
			* ,
			•
	*		
	·		
		·	
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	: Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	it worden ist und mit der
aber n	icht als besonders bedeutsam anzuschen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeldung nicht kollidiert, sondern n Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist	oder der ihr zugrundeliegenden
Anme	ldedatum veröffentlicht worden ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bede kann allein aufgrund dieser Veröffentl	utung, die beanspruchte Erfindung
echein	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	ichtet werden
soll od ausgef	ier die aus einem anderen desonneren Grund angegeben ist (wie	kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung mi	keit berubend beträchtet
O' Veroffe	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann	Verbindung gebracht wird und
"P" Veröffe	entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eunspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselb	en Patentfamilie ist
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re 2 7, 01, 95	cherchenberichts
- 5	. Januar 1995	2, 7, 0,	
Name und l	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		•
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Fischer, J.P.	

1 -

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. .ionales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03457

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO-A-9311865	24-06-93	DE-A- EP-A-	4140562 0618840	17-06-93 12-10-94	
DE-A-4140562	17-06-93	WO-A- EP-A-	9311865 0618840	24-06-93 12-10-94	
EP-A-0345586	13-12-89	DE-A- WO-A- EP-A- JP-T-	3819193 8911907 0419505 3504685	07-12-89 14-12-89 03-04-91 17-10-91	
DE-A-3819193	07-12-89	WO-A- EP-A,B EP-A- JP-T-	8911907 0345586 0419505 3504685	14-12-89 13-12-89 03-04-91 17-10-91	